Optical Absorption of Metalic Fine Particles

AUTHOR(S):

川畑, 有郷

CITATION:

川畑, 有郷. Optical Absorption of Metalic Fine Particles. 物性研究 1965, 5(2): 66-72

ISSUE DATE:

1965-11-20

URL:

http://hdl.handle.net/2433/85826

Optical Absorption of Metalic Fine Particles

川 畑 有 郷（東大理）

（１０月１８日受理）

§ 1 Introduction

Metalic Fine Particle の問題は、古くは Fröhlich[1], 最近では Kubo[2], Gorkov, Eliashberg[3] 等々によつて扱われている。金属粒子の大きさが、100Å ぐらいになると、電子の energy-level の平均の間隔は、10^{-4} eV ~ 1°K ぐらいになる。上記の論文では、この程度のエネルギーが関係する場合の、比熱、スピン常磁性、誘電率等を扱つている。

これから扱うのは、金属微粒子や薄膜におけるプラズマ振動による光の吸収の問題である。*) これには系の大きさが有限であることによる運動量の非保存性あるいは不確定性が関係している。才一に横波である電磁波と、縦波であるプラズマ振動は、直接相互作用はしないが、小さな系では、横波と縦波の区別が運動量の不確定性のために不明確になり相互作用が起る。これは Ferrell[4], Matsudaira[5] 等によつて扱われている。(薄膜の場合)　才２は、プラズマ振動の damping への 影響がある。ここでは主にこの問題を考える。

§ 2 小さい系でのプラズマ振動

小さい系では、プラズマ振動が１電子励起状態へ decay する際に、運動量の保存しない過程も可能であるので、系が小さいほど、damping は速くなる。これは、金属コロイドの光の吸収の巾として現れる。Hampe[6], Doremus[7] 等の実験では、吸収の巾は、コロイド粒子の半径に逆比例している。同様な効界は薄膜の場合にも考えられる。見方を変えれば、これは表面における電子の散乱によつて、電子の集団運動が乱されることとも考えられる。実際の計算もこの見方にそつて行う。計算すべきものは誘電率 ϵ の虚数部分即ち電気伝導率 σ の実数部分である。古典的な計算に於ては、mean free path で表した 高周波における σ の表式に、金属粒子の場合ならばその直径又は半径を代入する

---

* fine particle では dipolarization の効界で、$\omega \sim \frac{\omega_p}{\sqrt{3}}$ で吸収が強く起る。

とが行われている。[7] これは定量的にも実験をよく説明するが、wave packet的な考えや、表面におけるdiffuse scattering等の考え方が正しくないことは、Ref.(1)にも述べられている。

§3　誘電率の計算

誘電率の一般的表式は、次のごとく与えられる。[8]（電場は系の中で一様と考える。）

$$\varepsilon_{\alpha\beta}(\omega)=\varepsilon_0+\int_0^\infty dt\,\phi_{\alpha\beta}(t)\,e^{-i\omega t-st} \qquad (s\to+0) \tag{1}$$

$$\phi_{\alpha\beta}(t)=\frac{4\pi}{i\hbar V}\mathrm{Tr}\{\rho[P_\beta,P_\alpha(t)]\} \tag{2}$$

Vは系の体積であり、P_αは系の全polarization 即ち

$$P_\alpha=-e\sum_j x_{j\alpha} \tag{3}$$

である。ここにjは電子の番号である。

ρはnormalized density matrix である。

電子系のtotal Hamiltonian Hは、

$$H=\sum_j\left(\frac{\mathbf{p}_j^2}{2m}+V(\mathbf{x}_j)\right)+\frac{1}{2}\sum_{i\neq j}\frac{e^2}{|r_i-r_j|}\ 。 \tag{4}$$

$\mathbf{J}$ を系の全電流とすると、

$$\mathbf{J}(t)=\frac{d\mathbf{P}(t)}{dt} \tag{5}$$

又、A，Bを一般のoperatorとすると、

$$\mathrm{Tr}\{\rho[A(t),B]\}=\mathrm{Tr}\{\rho[A,B(-t)]\} \tag{6}$$

が成立つ。以上operatorの時間依存は、ハイゼンベルク表示である。(5)，(6)を用いて、(1)を4回部分積分すると、次の様になる。

$$\mathcal{Im}\ \varepsilon_{\alpha\beta}(\omega)=\frac{4\pi}{\hbar V\omega^4}\,\mathrm{Re}\int_0^\infty dt\,\mathrm{Tr}\{\rho[\dot{J}_\alpha(t),\dot{J}_\beta]\}e^{-i\omega t-st} \tag{7}$$

J は電子の全運動量の $-\frac{e}{m}$ 倍であるから、(4)のオ二項とは交換する。したがつて

$$\dot{J}_\alpha=\frac{i}{\hbar}[H, J_\alpha]=\frac{i}{\hbar}\sum_j [V(\mathbf{x}_j), J_{j\alpha}] \tag{8}$$

J_j は一体の電流を表す。

$\dot{J}$ は運動量の時間微分に比例するから、(7)は ϵ の虚数部分、即ち σ の実数部分が電子の受ける力の correlation によつて表されることを示す。又(8)によれば、この力は電子間の相互作用を除いた外部ポテンシャルによる力、ここでは主として表面での散乱を考えればよいことがわかる。実際の計算では、(4)のかわりに

$$H=\sum_j H_0(\mathbf{x}_j), \qquad H_0(\mathbf{x})=\frac{\mathbf{p}_j^2}{2m}+V(\mathbf{x}) \tag{9}$$

を用いるが、これは必ずしもクーロン相互作用を無視することにはならない。これはクーロン相互作用は系の中における電場の一部としてある程度取入れられていると考えるからである。[9] この考えは小さい系の場合は、問題がある。(9)を用いれば(7)は一体の形に reduce 出来て、

$$\mathscr{Im}\ \epsilon_{\alpha\beta}(\omega)=-\frac{4\pi}{\hbar V\omega^2}\mathrm{Re}\int_0^\infty dt\, T_r\{f(H_0)\dot{J}_\beta(1-f(H_0))\dot{J}_\alpha(t)\}e^{-i\omega t-st} \tag{10}$$

T_r や operator はすべて一体のものであり、ハイゼンベルク表示もH_0によるものである。又、もう一つ項があるが、$\hbar\omega\gg kT$の場合は小さくなる。H_0の ν 番目の個有状態を ψ_ν, 個有エネルギーを E_ν, $\hbar\omega_\nu=E_\nu$ とすれば、

$$\dot{J}_\alpha=\frac{i}{\hbar}[H_0, J_\alpha]=\frac{e}{m}\frac{\partial}{\partial x_\alpha}V(\mathbf{x}) \tag{11}$$

したがつて (10)は

$$\mathscr{Im}\ \epsilon_{\alpha\beta}(\omega)=-\frac{4\pi^2e^2}{\hbar V\omega^4 m^2}\sum_{\nu,\mu} f(E_\nu)(1-f(E_\mu))<\nu|\frac{\partial V}{\partial x_\beta}|\mu>$$

$$\times<\mu|\frac{\partial V}{\partial x_\alpha}|\nu>\delta(\omega_\mu-\omega_\nu-\omega) \tag{12}$$

簡単な場合として potential wall の中にある自由電子を考えると、境界以外では、

$$\frac{\partial V}{\partial x_\alpha}=0$$

となる。したがつて、波動函数の境界における値のみを考えればよいので計算は楽になる。これが(7)の形を用いる理由の一つである。

§ Fine Particle の場合

Vとしては、

$$V(x)=V(r)=V_0>0 \qquad \text{for } a<r$$
$$=0 \qquad \text{for } a>r \tag{13}$$

ととる。ε の off diagonal part は明らかに0だから、$\mathcal{I}m\ \varepsilon_{ZZ}$ を求める。

$$\frac{\partial V}{\partial z}=\frac{\partial r}{\partial z}\cdot\frac{\partial V}{\partial r}=\cos\theta\, V_0\,\delta(a-r) \tag{14}$$

したがつて、(12)を計算するためには、$\psi_\nu(a,\theta,\varphi)$ を求めればよい。以後の計算は、初歩的ではあるがかなりめんどうなので、要点だけのべる。ν を(ℓ, m, n)で表すと、

$$\psi_{l,m,n}(a,\theta,\varphi)=-\frac{k_{ln}}{\sqrt{a^3 m V_0}}Y_l^m(\theta,\varphi)+O\left(\frac{1}{V_0}\right) \tag{15}$$

ただし、k_{ln} は、$j_l(ka)=0$ (16)

の n 番目の根であり、

$$E_{ln}=\frac{\hbar^2 k_{ln}}{2m} \tag{17}$$

これらを利用すれば、(12)は計算出来、

$$\mathcal{I}m\ \varepsilon_{ZZ}=-\frac{16e^2}{3Vm\omega^4\hbar}\int_{\omega_F-\omega}^{\omega_F}d\omega'\sqrt{\omega'(\omega'+\omega)}\ \left\{\frac{8a^2}{\pi^2}m\omega'-\frac{6\sqrt{2}\,a}{\pi}\sqrt{\hbar m\omega'}+2\hbar\right\} \tag{18}$$

ただし、$\omega_F=\dfrac{E_F}{\hbar}$，実際の場合を考えて、

$$\omega_F>\omega$$

としてある。又 (16) に於ては漸近形を用い、n，ℓ 等を連続変数におきかえ

て、和を積分にした。実際には、100Å ぐらいの fine particle では、energy level は連続的でないと考えられているが、ω が平均の level 間隔よりも非常に大きい場合では、particleの集合について平均をとつたと考えれば、この効果は現れない。(18) の才二、三項は、才一項にくらべて、$1/a k_F$, $1/(a k_F)^2$ の大きさであるので落す。したがつて、(18) より、

$$\mathscr{I}m\ \varepsilon_{ZZ} = -\frac{32e^2 g(\nu)}{\pi^3 \hbar a \omega \nu^3}\ ,\quad g(\nu) = \int_{1-\nu}^{1} dx \sqrt{x(x+\nu)}$$

$$\nu = \frac{\omega}{\omega_F}\quad (\text{state を表す } \nu \text{ とは異る}) \tag{19}$$

実用単位に直すと、

$$\mathscr{I}m\ \varepsilon_{ZZ} = -\frac{1}{a(\hbar\omega)}\cdot\frac{g(\nu)}{\nu^3}\times 14\cdot 8 \tag{20}$$

ただし a は Å, $\hbar\omega$ は eV ではかる。

又

$$\frac{2}{3} > \nu\ \frac{1}{3}\ \text{では、}\ \frac{g(\nu)}{\nu^3} \cong \frac{1}{\nu^2} - \frac{1}{2\nu} \tag{21}$$

となる。

§ Thin Film の場合。

thin film の場合にも、V として、D だけ隔つた 2 つの potential wall を考えれば同様に計算できる。film 面を x y 面とすると、

$$\mathscr{I}m\ \varepsilon_{XX} = \mathscr{I}m\ \varepsilon_{yy} = 0\ ,\quad \mathscr{I}m\ \varepsilon_{ZZ} = -\frac{8e^2}{\pi\omega\hbar D}\cdot\frac{f_1(\nu)}{\nu^3} \tag{22}$$

D は film の厚さであり、ν は前と同じである。ただし、この場合は $\nu > 1$ を考える。又、

$$f_1(\nu) = 2\int_0^1 dx(1-x)\sqrt{x(\nu+1)} \tag{23}$$

§ 実験との比較

実際の金属の場合に応用する場合には、fine particle 又は thin film を

$$\varepsilon = \varepsilon_1 - i\,\varepsilon_2 \tag{24}$$

なるdielectric constantをもつ古典的な物質と考える。fine particleの場合には、ε_2は等方的で上に求めた$-\mathcal{I}m\,\varepsilon_{zz}$に等しく、thin filmの場合には、z－z成分のみ等しい。ε_1については、

$$\varepsilon_1=\varepsilon_0-\frac{\omega_p^{\,2}}{\omega^2} \tag{25}$$

とする。ε_0は伝導電子以外からの寄与であり、ω_pはplasma frequencyである。

fine particleの場合、屈折率n_0の物質の中に、体積比μ'で入つているときの全体の光の吸収率は[10]

$$\gamma=\frac{9\omega\mu' n_0^3}{C}\cdot\frac{\varepsilon_2}{(\varepsilon_1+2n_0^2)^2+\varepsilon_2^2}$$

(25)より、吸収曲線はLorentz形に似たものとなり、peakの位置は、

$$\omega=\frac{\omega_p}{\sqrt{\varepsilon_0+2n_0^2}}=\omega_R \tag{26}$$

巾は、$\varepsilon_2(\omega_R)$に比例する。波長にすると、

$$\Delta\lambda\,(\text{half width})=\frac{\lambda_R}{2(\varepsilon_0+2n_0^2)}\,\varepsilon_2(\omega_R) \tag{27}$$

$$\lambda_R\doteq\frac{2\pi c}{\omega_R}$$

したがつて(20)より、

$$\Delta\lambda\propto\frac{1}{a} \tag{28}$$

実験的には、Hampe[6], Doremus[7]等によつて、この関係が大体正しいことが確められている。ただし、こうなつていない実験の例[11]もあるので、考えてみる必要がある。

数値を計算すると、銀で$a=50\text{Å}$の場合、

$$\Delta\lambda=0{,}004\mu\ (\text{ミクロン})$$

となる。Doremusの測定では、$0{,}01\mu$ であるから、計算値は実験値の半分

川畑有郷

であるが、巾の原因となるべきものは他にもいろいろ考えられるので、あまり正確に一致しても意味がないと考えるべきであろう。Thin film の場合は、この効果がどれほど実験にかかるか色々考えるべき点が多いと思う。以上は簡単なモデルにおける簡単な計算の結果であり、色々批判すべき点もあると思いますので、御意見を聞かせていただきたいと思つております。

最後に、この問題を提起し、御指導下さつた久保先生と、有益な助言を載いた研究室内外の方々に感謝いたします。

Reference

(1) H. Fröhlich; Physica 6 ('37), 406

(2) R. Kubo; J. Phys. Soc. Japan 17 ('62), 975

(3) L. P. Gorkov and G. M. Eliashberg; J.E.T.F. 48 ('65), 1407

(4) R. A. Ferrell; Phys. Rev. 111 ('58), 1214

(5) N. Matudaira; J. Phys. Soc. Japan 17 ('62), 1563
18 ('63), 380

(6) W. Hampe; Z. Phys. 152 ('58), 476

(7) R. H. Doremus; J. Chem. Phys. 40 ('64), 2389
42 ('65), 414

(8) R. Kubo; J. Phys. Soc. Japan 12 ('57), 570

(9) T. Izuyama; Prog. Theor. Phys. 25 ('61), 964
H. Ehrenreich and M. Cohen; Phys. Rev. 115 ('59), 790

(10) C. J. Maxwell-Garnett; Phil. Trans. Roy. Soc 203A ('04), 385

(11) S. Yamaguch; J. Phys. Soc. Japan 15 ('60), 1577